

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

56/68 ©Derwent

AN - 1985-149189 [25]

XA - C1985-064995

TI - Mfg. **polyurethane elastomer** with improved mould-release properties - by **blending poly:isocyanate, active hydrogen cpd. and nonionic surfactant which is alcohol or phenol reaction prod. with mono:epoxide**

DC - A25 E19

PA - (ASAG) ASAHI GLASS CO LTD

NP - 1

NC - 1

PN - JP60081220 A 19850509 DW1985-25 8p *

AP: 1983JP-0188377 19831011

PR - 1983JP-0188377 19831011

AB - JP60081220 A

Prepn. comprises blending a reactive mixt. comprising a polyisocyanate cpd. and an active hydrogen contg. cpd. contg. a macromolecular active hydrogen contg. cpd. and a chain elongation agent with a **nonionic surfactant which comprises an adduct of 14-18C long chain aliphatic monoalcohol or phenol having 6-12C long chain aliphatic hydrocarbyl gp. with a monoepoxide comprising mainly ethylene oxide and whose HLB value is 13-17.5.**

The macromolecular active hydrogen contg. cpd. is pref. polyol partic. polyoxyalkylenepolyol which has average mol. wt. ca. 800-4000, pref. 1000-25000 and average OH gp. number 1.8-6.0 pref. 2.0-3.5. The chain elongation agent is e.g. a polyol or polyamine with mol. wt. below 400 such as ethylene glycol, 1,4-butanediol, propylene glycol, diethylene glycol, glycerine, etc.

ADVANTAGE - Process enhances the internal mould releasing property and is useful for reaction injection moulding. (0/0)

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-81220

⑪ Int.Cl.⁴C 08 G 18/08
18/65

識別記号

1 0 5
1 0 1

庁内整理番号

7019-4J
7019-4J

⑬ 公開 昭和60年(1985)5月9日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑭ 発明の名称 ポリウレタン系エラストマーの製造方法

⑮ 特 願 昭58-188377

⑯ 出 願 昭58(1983)10月11日

⑰ 発 明 者 小 野 祐 資 横浜市神奈川区神大寺町943
⑱ 発 明 者 大 歳 幸 男 横浜市神奈川区三枚町543
⑲ 発 明 者 占 野 尚 之 横浜市神奈川区三枚町543
⑳ 発 明 者 山 内 優 横浜市旭区三反田町200-1
㉑ 出 願 人 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
㉒ 代 理 人 弁理士 内 田 明 外1名

明細書の浄書(内容に変更なし)

明 細 書

応射射出成形による製造方法であることを特徴とする特許請求の範囲第1項の方法。

1. 発明の名称

ポリウレタン系エラストマーの製造方法

3. 発明の詳細な説明

本発明は自己離型性のポリウレタン系エラストマーの反応射出成形等による製造方法に関するものであり、特に特定の非イオン系界面活性剤を内部離型剤として使用することの特徴とするポリウレタン系エラストマーの製造方法に関するものである。

2. 特許請求の範囲

1. 高分子量活性水素含有化合物および鎖伸長剤を必須とする活性水素含有化合物とポリイソシアネート化合物とを混合した反応性混合物を成形型中で硬化して非泡状あるいはマイクロセルラ状のポリウレタン系エラストマーを製造する方法において、反応性混合物中に炭素数14～18の長鎖脂肪族モノアルコールあるいは炭素数6～12の長鎖脂肪族炭化水素基を有するフェノールのエチレンオキシドを主とするモノエポキシド付加物からなりそのHLB値が13～17.5の非イオン系界面活性剤を配合することの特徴とする内部離型性を有するポリウレタン系エラストマーの製造方法。

2. ポリウレタン系エラストマーの製造方法が反

比較的高分子量のポリオールなどの高分子量活性水素含有化合物と鎖伸長剤とを必須とし触媒や発泡剤を任意に配合した活性水素含有化合物成分とポリイソシアネート化合物を必須とするイソシアネート成分の少なくとも2成分を使用し反応射出成形によりポリウレタンエラストマーやポリウレタンウレアエラストマーなどのポリウレタン系エラストマーを製造する方法は公知である。高分子量活性水素含有化合物の代表例は上記比較的高分子量のポリオールであり、以下特に言及しない限り、高分子量ポリ

オールとして記載する。鎖伸長剤は比較的分子量の多価アルコールやポリアミンであり、これも活性水素含有化合物の1種である。触媒の使用は通常必須であるが、イソシアネート成分に添加することもできるものである。ハロゲン化炭化水素系発泡剤等の発泡剤を少量使用しマイクロセルラー状のポリウレタン系エラストマーを製造することは成形性の改善などの意味で通常採用されている手段である。さらに、活性水素含有化合物成分を2以上に分け、イソシアネート成分と合計で3成分以上を使用して反応射出成形を行うことも公知である。

反応射出成形によるポリウレタン系エラストマーの製造方法において、成形型内面に離型剤を塗布することは必須の要件となっている。ポリオール成分とイソシアネート成分の混合物である反応性混合物は成形型中で反応硬化し、脱型に耐えうる程度に硬化した後脱型される。このとき得られるポリウレタン系エラストマーは、成形型表面に強固に付着し易く離型剤な

しには脱型が極めて困難である。しかし、成形型内面に塗布して使用される離型剤（以下外部離型剤という）の使用は、成形時間の短縮化に対して大きな障害となっている。通常の付着性の少ない合成樹脂の射出成形においては、外部離型剤の使用は不要であるかまたは必要であってもその寿命は十分に長い。即ち1回の外部離型剤の塗布によって多数の成形物を成形することができる。しかしながら、ポリウレタン系エラストマーの反応射出成形においては外部離型剤の寿命は極めて短く、頻りに外部離型剤の塗布をくり返す必要があり、しかも通常外部離型剤の塗布作業は繁雑かつ長時間を要する。従って、成形物1個当りの平均成形時間中に占める外部離型剤の塗布に要する時間の割合は極めて大きく、この外部離型剤の塗布に要する時間を短縮しない限り、成形時間の短縮化は極めて困難な事情にある。

外部離型剤の寿命を延長するために、ポリウレタン系エラストマー自体の離型性を向上する

試みが知られている。その代表的方法は内部離型剤の使用である。即ち反応性混合物中に内部離型剤を配合し、得られるポリウレタン系エラストマーの付着性を低減しようとするものであり、これによって外部離型剤の使用が不要とならないようにしてもその寿命を大幅に延長することが可能となる。たとえば、特公開58-8974号公報には特定の有機シリコン系化合物を外部離型剤としておよび内部離型剤として併用する例が記載されており、また特公開55-1176号公報や特公開51-12898号公報には特定の内部離型剤が記載されている。しかし、これら内部離型剤はその効果がいまだ充分とはいえないものであり、また取り扱いも不便なものである。たとえば、上記3件の公報中前2者に記載されているカルボン酸基含有有機シリコン系化合物は、ポリウレタン系エラストマーの製造に必要な触媒を失活させ易いため反応性混合物とする前の段階で両者を共存させることができないものである。従って、触媒を含有する成分と該内部離

型剤を含有する成分とを必要とし、かついずれもイソシアネート成分には添加し得ないので少なくとも3成分を使用して反応射出成形を行う必要があり、現在広く使用されている2成分の原料を使用する反応射出成形装置には適用し難いものである。

本発明者は反応射出成形によるポリウレタン系エラストマーの製造に適用しうる内部離型剤について検討した。内部離型剤は単にそれ自身が非付着性であればよいというものではない。たとえば、内部離型剤はそれを含む成分と親和性が高いことが必要であり、さもなければ他の成分から分離し易くなり均一な組成のポリウレタン系エラストマーが得られ難くなる。また、ポリウレタン系エラストマーとの親和性もまた必要であり、たとえばポリウレタン系エラストマーに化学的に結合していない低分子量の化合物はポリウレタン系エラストマーの表面に吸出してその塗装性を低下させる虞れがある。即ち、ポリウレタン系エラストマーの表面に非付

着性の内部離型剤が多量に投出すると塗装されたポリウレタン系エラストマーの場合には塗料が剝離し易くなる。

本発明者は反応射出成形等によるポリウレタン系エラストマーの製造において有効な内部離型剤について種々の研究検討を行った結果、特定の非イオン系界面活性剤が特に有効であることを見出した。この非イオン系界面活性剤は炭素数14～18の長鎖脂肪族モノアルコールのエチレンオキシドを主とするモノエポキシド付加物、または炭素数6～12の長鎖脂肪族炭化水素基、特に長鎖アルキル基、を有するフェノールのエチレンオキシドを主とするモノエポキシド付加物、からなりそのHLB値が13～17.5の非イオン系界面活性剤を内部離型剤として使用することを特徴とするポリウレタン系エラストマーの製造方法に関するものであり即ち、

高分子電活性水素含有化合物と鎖伸長剤を含む活性水素含有化合物とポリイソシアネート化

合物が混合された反応性混合物を成形型中で硬化して非泡状あるいはマイクロセルラ状のポリウレタン系エラストマーを製造する方法において、反応性混合物中に炭素数14～18の長鎖脂肪族モノアルコールあるいは炭素数6～12の長鎖脂肪族炭化水素基を有するフェノールのエチレンオキシドを主とするモノエポキシド付加物からなりそのHLB値が13～17.5の非イオン系界面活性剤を配合することを特徴とする内部離型性の優れたポリウレタン系エラストマーの製造方法、である。

本発明における非イオン系界面活性剤の第1のものは、長鎖脂肪族モノアルコールのエチレンオキシドを主とするモノエポキシド付加物からなる。長鎖脂肪族モノアルコールは短鎖のアルキル基等の分岐を有していてもよく、また不飽和基を有していてもよい。しかし、好ましくは、直鎖状の飽和の脂肪族モノアルコールである。炭素数14～18の直鎖状飽和脂肪族モノ

アルコールとしては、たとえばミステリルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコールなどがあり、特に炭素数16のセチルアルコールが好ましい。長鎖脂肪族炭化水素基を有するフェノールとしては、パラ位に炭素数6～12の長鎖脂肪族炭化水素基を有するフェノールが好ましい。長鎖脂肪族炭化水素基は好ましくは直アルキル基であり、その炭素数は8～10であることがより好ましい。フェノールはこの他に低級アルキル基等の置換基を有していてもよいが、好ましくは他の置換基を有しない。長鎖脂肪族炭化水素基を有するフェノールの具体例としては、たとえばP-(n-オクチル)フェノールやP-(n-ノニル)フェノールなどがある。

上記アルコールやフェノールに付加するモノエポキシドはエチレンオキシドを主とするモノエポキシドであり、特に実質的にエチレンオキシドのみからなる。他のモノエポキシドとしては炭素数3～4のアルキレンオキシド、ハロゲン

含有アルキレンオキシド、スチレンオキシドなどがあるが、エチレンオキシド以外のモノエポキシドとしては特にプロピレンオキシドが適当である。エチレンオキシドと他のモノエポキシドを併用する場合、それらを混合して反応させることも順次反応させることもできる。モノエポキシドの付加量は後述HLB値の範囲に規定される。即ち上記アルコールやフェノールが同一の場合、たとえばエチレンオキシドのみを付加させたとき得られる化合物のHLB値はエチレンオキシドの付加量が増大する程大きくなる。たとえば、セチルアルコールにエチレンオキシドを付加した場合、得られる化合物のHLB値が13となるエチレンオキシド付加量はセチルアルコール分子に対してエチレンオキシド約8分子であり、HLB値が17.5となるエチレンオキシド付加量は約25分子である。エチレンオキシドとともにプロピレンオキシドを併用するとHLB値の増大の割合が低下し、またプロピレンオキシドの割合が増大する程HLBは低ド

する。全モノエポキシドに対するエチレンオキシドの割合は少なくとも50%、好ましくは85モル%以上であり、特に実質的に100モル%であることが好ましい。なお、この得られた化合物、即ち本発明における非イオン系界面活性剤はオキシエチレン鎖の末端に水酸基を有し、イソシアネート基と反応性である。

本発明における非イオン系界面活性剤のHLB値は13~17.5であることが必要である。非イオン系界面活性剤におけるHLB値は界面活性剤の親油性と親水性のバランスを示す周知の概念である。HLB値が小さいことは親油性が高いことを表わし、HLB値が大きいことは親水性が高いことを表わす。親油性と親水性がほぼ均衡した場合のHLB値はほぼ12~14の範囲にある。非イオン系界面活性剤が長鎖アルキル基とポリオキシエチレン基のみを有する場合は、HLB値は、(オキシエチレン基の付加モル数)/(長鎖アルキル基の炭素数)に比例するといわれている。本発明においても大略は

HLB値とこの式で表わされる値は比例関係にある。

本発明における非イオン系界面活性剤の配合量は特に限定されるものではないが、高分子量活性水素含有化合物100重量部に対して0.1~10重量部が適当であり、特に0.5~5重量部が好ましい。本発明における非イオン系界面活性剤はその構造から明らかなように1個の水酸基を有する。従って、イソシアネート基と反応性であり、あらかじめポリイソシアネート化合物と混合して使用することは困難である。従って、この非イオン系界面活性剤は活性水素含有化合物に配合して使用することが好ましい。活性水素含有化合物としては高分子量ポリオールが適当である。反応射出成形においては、後述活性水素含有化合物含有成分に直接配合することもできる。

本発明のポリウレタン系エラストマーの製造方法としては反応射出成形方法が最も好ましいがこれに限られるものではない。他のワンシ

ト法、プレポリマー法、準プレポリマー法などによるポリウレタン系エラストマーの製造方法に適用しうる。しかし、離型性の問題は成形型を使用する成形方法に特有の問題であるので成形型を使用しない製造方法とは関係しない。また、本発明はあらかじめ製造されたポリウレタン系エラストマーを射出成形等で成形する方法への適用を含むものではない。なぜなら、上記非イオン系界面活性剤はイソシアネート基と反応してポリウレタン系エラストマーに化学的に結合されることがそれが表面に浸出してくることを防ぐ点で重要であると考えられ、フリーのイソシアネート基を含まないあらかじめ製造されたポリウレタン系エラストマーへの配合はこの点で有効ではないと考えられるのである。従って、本発明においては反応射出成形や他の方法において、フリーのイソシアネート基が存在している反応性混合物中に上記非イオン系界面活性剤が存在することが必要である。また、本発明における内部離型剤の使用は、外部離型

剤の併用を不要とするものではない。外部離型剤を使用することは必要であり、外部離型剤を塗布していない成形型を使用しても良好な離型性は達成されない。外部離型剤としては種々のものを使用でき、たとえばワックス系外部離型剤、シリコン系外部離型剤、フッ素化合物外部離型剤などを使用しうる。

本発明において反応性混合物とは活性水素含有化合物とポリイソシアネート化合物との少なくとも2成分を混合した混合物であり、通常はさらに触媒を含む。さらに通常は発泡剤その他のポリウレタン系エラストマーの全原料成分を含む混合物である。反応射出成形においては、活性水素含有化合物とポリイソシアネート化合物以外の全原料成分との混合物である通常システム液と呼ばれる成分とポリイソシアネート化合物を含む成分の2成分を混合した混合物であり高圧発泡機と呼ばれる混合射出装置によって混合され射出される反応性の混合物である。反応性混合物においてイソシアネート基と非反応

性の成分、たとえば強化繊維や粉末充填剤など、の一部ないし全部がイソシアネート化合物に配合して使用されることもある。また、高分子量ポリオールの一部をあらかじめポリイソシアネート化合物と反応させたポリイソシアネート化合物の一部ないし全部として使用されることもある。また、活性水素含有化合物成分あるいはポリイソシアネート化合物含有成分を2以上の成分とし、合計3以上の成分を使用して反応射出成形を行うことも可能である。

本発明において高分子量活性水素含有化合物として好ましいものは高分子量ポリオールであり特にポリオキシアルキレンポリオールであるが、これに限られるものではない。たとえば、高分子量ポリオキシアルキレンポリオールの水酸基の一部ないし全部をアミノ基に置換したアミノ化ポリエーテルを使用して反応射出成形によりポリウレタン系エラストマーを製造することは公知であり、本発明においても同様のアミノ化ポリエーテルを高分子量活性水素含有化合

物の一部ないし全部として使用しうる。このアミノ化ポリオールとしては、後述高分子量ポリオールと同等の範囲の分子量を有するものが好ましく、そのアミノ化率はそれ単独の使用あるいはそれと高分子量ポリオールとの併用の場合の全アミノ基の数/(全アミノ基の数+全水酸基の数)で表わして約(80%以下が適当である)。

本発明において高分子量ポリオールとは水酸基当りの平均分子量約800~4000、特に約1000~2500、1分子当りの平均水酸基数1.8~6.0、特に約2.0~3.5の1種あるいは2種以上の混合物からなる高分子量ポリオールが適当である。高分子量ポリオールとしては特にポリオキシアルキレンポリオールまたはそれを主成分とする高分子量ポリオール混合物が好ましい。ポリオキシアルキレンポリオール以外としては、ポリブタジエングリコールなどの水酸基炭化水素系ポリマー、ポリエステルポリオール、ポリエーテルエステルポリオール、ポリカーボネー

トポリオールなどがあり、これらは単独で使用しうるがポリオキシアルキレンポリオールと併用されることが好ましい。ポリオキシアルキレンポリオールと他の高分子量ポリオールを併用する場合は、両者の混合物に対してポリオキシアルキレンポリオールが少なくとも60重量%、特に少なくとも80重量%であることが好ましい。併用される他の高分子量ポリオールとしては、少なくとも2個の水酸基を有するブタジエンのホモポリマーやコポリマーが特に好ましい。ポリオキシアルキレンポリオールとしては、多価のイニシエーターにアルキレンオキシドなどのエポキシドを多数付加して得られるポリオキシアルキレンポリオールやテトラヒドロフランなどの4員環以上の環状エーテルの開環重合体が適当である。多価のイニシエーターとしては多価アルコール、多価フェノール、アルカノールアミン、モノあるいはポリアミンなど適当であり、特に多価アルコールが最も好ましい。エポキシドとしては、炭素数2~4のアルキレン

オキシドが最も好ましいが、それとともにハロゲン含有アルキレンオキシド、スチレンオキシド、グリシジルエーテル、その他のエポキシドを併用することができる。最も好ましいポリオキシアルキレンポリオールは、多価のイニシエーターにプロピレンオキシドあるいはブチレンオキシド、特に好ましくはプロピレンオキシドとエチレンオキシドとを付加して得られるポリオキシアルキレンポリオールである。エチレンオキシドはポリオキシアルキレンポリオールのオキシアルキレン鎖の末端部分にオキシエチレン基を存在させるために付加反応の最後の段階で反応させることが好ましい。場合によっては、エチレンオキシドと他のアルキレンオキシドとを混合してあるいは順次に反応させてオキシアルキレン鎖の非末端部分にオキシエチレン基を存在させてもよい。オキシアルキレン鎖の末端部分に存在するオキシエチレン基の割合は少なくとも5重量%であることが好ましい。より好ましくは約8重量%以上である。また、全オキ

シエチレン基の割合の上限は35重量%以下であることが好ましい。特に末端オキシエチレン基が反応性を確保する面で必要であることにより、ポリオキシアルキレンポリオール中のオキシエチレン基はその実質的にすべてがオキシアルキレン鎖の末端部分に存在する方が好ましい。

上記ポリオキシアルキレンポリオールのより好ましい平均水酸基数は約2.1~3.0である。このポリオキシアルキレンポリオールは、ポリオキシアルキレントリオールまたはポリオキシアルキレンジオールと3価以上のポリオキシアルキレンポリオールとの混合物からなる。ポリオキシアルキレンポリオールの混合物は別々に製造されたポリオキシアルキレンポリオールを混合してもよく、また2種以上の多価イニシエーターの混合物にアルキレンオキシドなどを付加して製造してもよい。多価のイニシエーターとしてはたとえば以下のような化合物があるがこれらに限られることはない。

多価アルコール：エチレングリコール、プロ

ピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ジエチレングリコールなどのポリエチレングリコール、ジプロピレングリコールなどのポリプロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、デキストロース、 α -メチルグリコシド、ソルビトール、シュクロース。

多価フェノール：ビスフェノールA、ビスフェノールS、カテコール、フェノールホルムアルデヒド初期縮合物。

アルカノールアミン：モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、N-メチルジエタノールアミン。

モノあるいはポリアミン：エチレンジアミン、ジエレントリアミン、ジアミノジフェニルメタン、アニリン。

鎖伸長剤は分子量400以下の低分子量ポリオールおよび／またはポリアミン化合物からな

る。特に分子量200以下の低分子量ポリオールが好ましい。低分子量ポリオールは水酸基数を2以上、特に2~4個有する多価アルコールやアルカノールアミン、および前記したような多価のイニシエーターに少量のアルキレンオキシドを付加して得られるポリオールが適当である。特に好ましい低分子量ポリオールは炭素数2~4の2価アルコールである。ポリアミンとしては、アルキレン置換基および／またはハロゲンを有する芳香族ジアミンが適当である。好ましい具体的な鎖伸長剤は、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、などであり、特にエチレングリコールと1,4-ブタンジオールが好ましい。芳香族ジアミンとしては、たとえばジエチルトルエンジアミン、モノクロルパラフェニレンジアミン、テトラメチルメチレンジアニリンなどが好ましい。

その使用量は高分子量ポリオールとの合計量に対し5~40重量%、特に10~30重量%が適当である。

ポリイソシアネート化合物は少なくとも2個のイソシアネート基を有する芳香族、脂環族、脂肪族、その他のポリイソシアネート化合物やその変性物からなる。たとえば、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、ヘキサメチレンイソシアネート、などがある。また、変性体としては、二量体、三量体、プレポリマー型変性体、カルボジイミド変性体、尿素変性体、その他のものがある。これらポリイソシアネート化合物は2種以上併用してもよい。特に好ましいポリイソシアネート化合物は4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、およびそのカルボ

ジイミド変性体やブレポリマー型変性体である。ポリイソシアネート化合物の使用量はイソシアネートインデックスで表わして90~120、特に95~110が適当である。

反応射出成形方法におけるポリウレタン系エラストマーの製造において、上記主原料以外に通常触媒の使用が必須であり、発泡剤の使用も好ましい。触媒としては各種の第3級アミン系触媒や有機スズ化合物などの有機金属化合物があり、両者は単独あるいは併用して使用される。本発明において、発泡剤は必ずしも必須ではなく、発泡剤を使用しなくとも原料に溶存する空気や水の存在によりわずかに発泡したエラストマーが得られ、またこれらを充分除去することにより非泡状のエラストマーが得られる。しかしながら少量の発泡剤の使用は成形性の改良などの理由により好ましい。発泡剤としては空気や水なども使用しうるが好ましくは低沸点のハロゲン炭化水素が使用される。具体的にはトリクロロフルオロメタン、ジクロロフルオロ

メタン、塩化メチレン等が適当である。その量は高分子量ポリオールと鎖伸長剤の合計100重量部に対して15重量部以下、特に2~10重量部が適当である。

さらに任意の添加成分として種々の添加剤を添加しうる。たとえば、強化繊維、充填剤、着色剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、難燃剤などがある。特に強化繊維、またはフレク状強化剤を配合することは吸水寸法変化率を低下させる効果ある。これは、ポリウレタン系エラストマーの剛性や強度を向上させるためであると思われる。強化繊維としては、ガラス繊維のミルドファイバーやカットファイバー、あるいはワラストナイトなどが適当である。また、フレク状強化剤としてはマイカガラスフレクなどが用いうる。その量はポリウレタン系エラストマー全体に対して約20重量%以下で充分効果を有する。上記触媒や発泡剤を含めてこれらの添加剤は通常高分子量ポリオールと鎖伸長剤を含むポリオール成分に添加される。しかし、イ

ソシアネート基に対して不活性な添加剤はイソシアネート成分に添加することもできる。

反応射出成形方法は通常上記ポリオール成分とイソシアネート成分を急速に混合して反応性混合物としこれを直ちに成形型に射出し、成形型中でこの反応性混合物を反応させ、硬化後成形物として取り出すことによって行なわれる。場合により、ポリオール成分やイソシアネート成分を2以上に分け、あるいは第3の成分を使用することにより3以上の成分を用いることもある。急速な混合は通常各成分の衝突混合により行なわれ、またランナー部にアフターミキシング機構を設けて再混合を行なうこともある。本発明は自動車の外装部品、特にバンパー外装の成形のために使用される。しかしながら、この用途に限られるものではなく他の自動車用部品、ハウジング用成形品、その他の用途にも適用しうる。

以下に本発明を実施例により具体的に説明するが本発明はこれら実施例に限られるものでは

ない。

実施例及び比較例

高圧発泡機のポリオール成分側タンクに本発明の内部離型剤を含有した高分子量ポリオール、鎖伸長剤等の混合物を仕込み、一方ポリイソシアネート化合物をイソシアネート成分側タンクに仕込んだ。高圧発泡機の吐出圧力を150 kg/cm²、吐出量60~120kg/分、各成分の温度30~40℃に調整し反応射出成形を行なった。成形型は大きさ140mm×120mm×1400mm、内厚3mmの自動車用バンパー外装成形用の鉄製の金型を使用し、その型温を60~70℃に調整して成形を行なった。また、成形時には最初にワックス系離型剤を金型に塗布し、その後塗布無しで何回成形可能かを測定した。結果を第1表に示す。

原 料

ポリオール成分

高分子量ポリオール	100 重量部
〔高分子量ポリオールA：分子量約4000，オ	

第 1 表

キシエチレン基含有量約20重量%のポリオ
キシプロピレンオキシエチレンジオール。
高分子量ポリオールB：分子量約8500、オ
キシエチレン基含有量約15重量%のポリオ
キシプロピレンオキシエチレントリオール。

鎖伸長剤：エチレングリコール16重量部
触媒：0.5 "
内部離型剤〔下記〕1.0 "
イソシアネート成分
カルボジイミド変性ジフェニルメタンジイ
ソシアネート(NCO含量28%)
〔使用量はインデックスが105となる量〕
外部離型剤
B-263D (中京油脂精製)
内部離型剤
A: $C_{16}H_{33}O(C_2H_4O)_nH$
B: $C_9H_{19}-\text{C}_6\text{H}_4-O(C_2H_4O)_nH$
n の値とHLB値は第1表に記載

No	非イオン系界面活性剤			成形可能回数	
	種類	n	HLB値	ポリオールA	ポリオールB
1	A	5.5	10.5	1	1
2	"	10	13.5	4	3
3	"	12	14.5	4	4
4	"	20	17.0	5	6
5	"	30	19.5	2	2
6	B	5	8.0	0	1
7	"	7.5	14.0	10	7
8	"	15	18.0	0	1

与 示 充 補 正 電 告 (方式)

昭和59年2月21日

特許庁長官 若 杉 和 夫 殿

1. 事件の表示

昭和58年特許願第188377号

2. 発明の名称

ポリウレタン系エラストマーの製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都千代田区丸の内二丁目1番2号

名 称 (004) 旭硝子株式会社

4. 代理人

住 所 東京都港区虎ノ門一丁目16番2号
虎ノ門千代田ビル

氏 名 弁護士(7179) 内 田 明 外1名

5. 補正命令の日付

昭和59年1月31日 (発送日)

6. 補正により増加する発明の数

なし

万 式
容 空

7. 補正の対象

明細書

8. 補正の内容

明細書の修正(内容に変更なし)

以 上